Über

in der Phenylgruppe substituierte 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Walther Burghard Eckenberg

aus **Hannover.**

ACAD. LANDWIRTSCH. BIBL.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.

1909.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

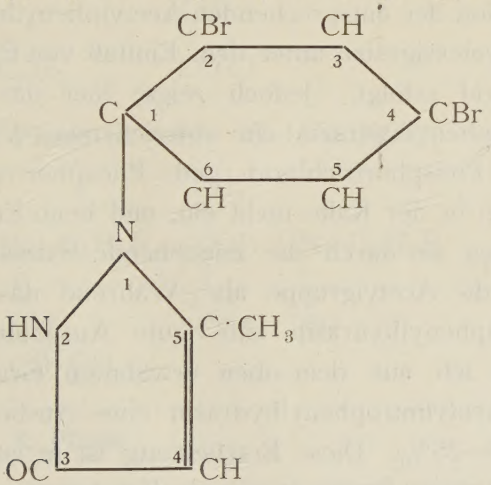
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0085

Theoretischer Teil.

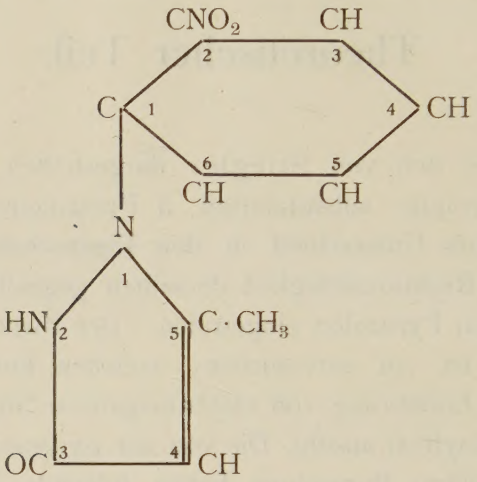
Bei den von Stiegler dargestellten, in der Phenylgruppe substituierten 3 Pyrazolonen[1]) war schon ein Unterschied in den Eigenschaften und in der Reaktionsfähigkeit derselben gegenüber dem einfachen Pyrazolon eingetreten. Der Zweck dieser Arbeit ist, zu untersuchen, welchen Einfluß die weitere Einführung von elektronegativen Gruppen in den Phenylrest ausübt. Die von mir zu diesem Zweck dargestellten Pyrazolone haben folgende Strukturformeln:

1. Das 1-(1,2,4)-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon.



[1]) Annalen 358, 130.

2. Das 1-o-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrozolon.

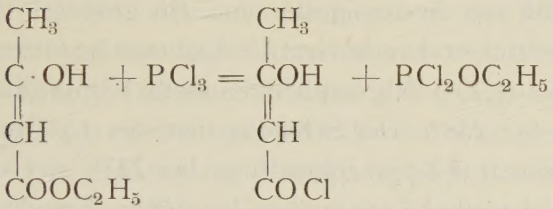


Die Synthese der Körper verlief anolog derjenigen der bekannten 3-Pyrazolone, indem Kondensation der entsprechenden Acetylphenylhydrazine mit Acetessigester unter dem Einfluß von Phosphortrichlorid erfolgt. Jedoch zeigte hier das Acetyl-o-nitrophenylhydrazin ein abweichendes Verhalten. Denn Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid wirkten in der Kälte nicht ein, und beim Erwärmen spalteten sie durch die entstehende Salzsäure teilweise die Acetylgruppe ab. Während das Acetyldibromphenylhydrazin eine gute Ausbeute ergab, erhielt ich aus dem oben erwähnten Grunde bei dem Acetylnitrophenylhydrazin eine Ausbeute von nur 20—25%. Diese Erscheinung ist in anbetracht der leichten intermolekularen Kondensationen des o-Nitrophenylhydrazins zu Azimidol und ähnlichen

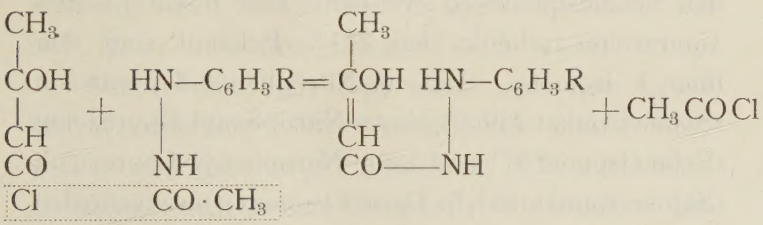
Körpern nicht auffällig. Der Verlauf der Synthesen ist etwa folgender:

Zunächst reagiert der Acetessigester mit Phosphortrichlorid unter Bildung von Acetessigsäurechlorid. Auf dieses wirkt das Acetylphenylhydrazin unter Abspaltung von Acetylchlorid ein. Dann tritt die OH-Gruppe des in der Enolformel reagierenden Acetessigesters mit dem in der α-Stellung befindlichen H-Atom des Phenylhydrazins als Wasser aus. Die 3 Phasen werden durch folgende Gleichungen genauer charakterisiert:

1. Phase

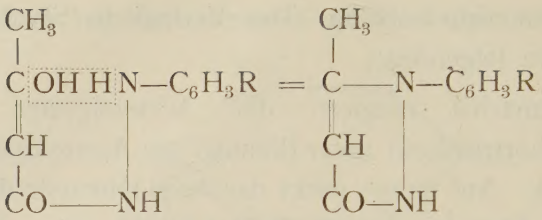


2. Phase ($R = Br_2$ od. H u. NO_2)



3. Phase

Das ebenenstandene Acetylchlorid wirkt wasserentziehend ein.



Für den Verlauf der Synthese nach den angeführten Gleichungen spricht die Tatsache, daß der Acetessigester, wenn er in Ketoform reagiert, 5-Pyrazolone gegeben haben müßte. Aus dem weiteren Verlauf der Arbeit geht aber klar hervor, daß ich keine 5-Pyrazolone erhalten habe. Die Kondensation verläuft am besten bei einer Temperatur von 60—70°. Ein geringer Überschuß von Acetessigester und ein größerer von Phosphortrichlorid verbessert die Ausbeute bedeutend.

Das 1-(1, 2, 4)-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon schmilzt bei 238°. Der Schmelzpunkt des 1-p-Bromphenyl-5-methyl-3-pyrazolons liegt bei 227°, der des 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolons bei 166°. Es scheint also die Einführung von Brom in den Phenylrest den Schmelzpunkt zu erhöhen. Das o-Nitrophenyl-3-pyrazolon schmilzt bei 213°. Bekannt sind von ihm 3 Isomere. Das m-Nitrophenyl-3-pyrazolon (Schmelzpunkt 239°)[1]), das o-Nitrophenyl-5-pyrazolon (Schmelzpunkt 51°) und das m-Nitrophenyl-5-pyrazolon (Schmelzpunkt 185°)[2]). Diese 4 Isomeren unterscheiden sich auch durch die von ihnen abgeleiteten Chlorpyrazole, worauf im folgenden noch hingewiesen wird.

[1]) Annal. 358, 149.

[2]) Berichte 33, 2598—99.

Sowohl das Dibromphenylpyrazolon als auch das Nitrophenylpyrazolon löst sich in Alkali und Säuren. Auch in betreff der Krystallisationsmittel verhalten sie sich wie die bekannten 3- und 5-Pyrazolone.

Die Einführung von Brom in die 4-Stellung gelang bei dem Dibromphenyl- und dem Nitrophenyl-3-pyrazolon sehr leicht. Das 1-Dibromphenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon schmilzt bei 221°. Das 1-o-Nitrophenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon schmilzt bei 209°. Das mit dem letzteren isomere 1-m-Nitrophenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon schmilzt bei 245°. Die beiden Nitropyrazolone haben mit dem Phenylmethyl-3-pyrazolon noch das gemeinsam, daß sich ihre 4-Bromverbindungen in der Nähe des Schmelzpunktes unter Aufschäumen zersetzen.

Eine 4-Azobenzolverbindung des Dibromphenyl-3-pyrazolons ließ sich nur in alkalischer Lösung erhalten. Stiegler erhielt von p-Bromphenyl-3-pyrazolon diese Verbindung auch in saurer Lösung[1]). Das Dibromphenyl-azobenzol-3-pyrazolon krystallisiert aus Alkohol in schönen, roten Nadeln, die bei 238° schmelzen, und sich leicht in Säuren, Laugen und Alkohol lösen.

Das o-Nitrophenyl-3-pyrazolon gab eine 4-Azobenzolverbindung nicht. Auch konnte eine 4-Nitroverbindung nicht erhalten werden. Das schon oben erwähnte isomere m-Nitrophenyl-3-pyrazolon gab diese Verbindungen auch nicht. Ebenfalls konnte eine 4-Nitrosoverbindung aus dem letzteren nicht dargestellt werden. Dagegen entstand beim o-Nitro-

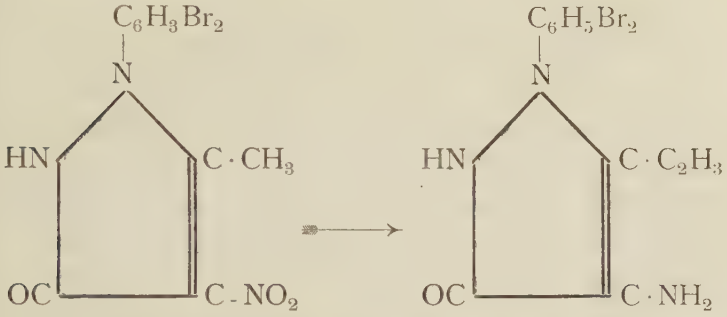
[1]) Annal. 358, 133.

phenylpyrazolon in essigsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit eine grüne Nitrosoverbindung, die sich aber nach einigem Stehen zersetzte. Versuche, diese Nitrosoverbindung durch Versetzen mit Wasser und Neutralisieren zu isolieren, scheiterten an der großen Unbeständigkeit dieses Körpers.

Beim Dibromphenylpyrazolon ließ sich eine 4-Nitrosoverbindung nicht erhalten. Beim p-Bromphenylpyrazolon ließ sich diese Verbindung noch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung des Pyrazolons darstellen. Bei dem Versuche, beim Dibromphenylpyrazolon auf diesem Wege eine 4-Nitrosoverbindung zu erhalten, erhielt ich ein auch im Phenylrest nitriertes Pyrazolon, das sich stets neben mehr oder weniger 1-Dibromphenyl-4-nitro-3-pyrazolon bildete. Das so erhaltene 1-Nitro-Dibromphenyl-4-nitropyrazolon fiel beim Verdünnen mit Wasser aus der Eisessiglösung als gelber, flockiger Niederschlag aus. Von der zu gleicher Zeit gebildeten 4-Nitroverbindung ließ es sich leicht durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol trennen.

Während, wie oben erwähnt, das o-Nitrophenylpyrazolon mit konzentrierter Salpetersäure keine 4-Nitroverbindung gab, sondern sich zersetzte, zeigte das Dibromphenylpyrazolon eine große Beständigkeit gegen konzentrierte Salpetersäure. Um das letztere in die 4-Nitroverbindung überzuführen, mußte es mit konzentrierter Salpetersäure auf 70° erwärmt werden. Beim Erwärmen bis auf 50° erhielt ich nur unverändertes Pyrazolon. Das Dibromphenyl-

nitropyrazolon ist im fein krystallinischen Zustande ein fast weißes Pulver. Größere Krystalle zeigen würfelähnliche Formen und sind schwach gelb gefärbt. Es schmilzt bei 199° und zeigt schon sauren Charakter, da es sich in verdünnten Säuren nicht mehr löst.



Durch Reduktion läßt sich Dibromphenylnitropyrazolon in die entsprechende 4-Amidoverbindung überführen. Ich versuchte zunächst nach dem von Knorr und Stolz angegebenen Verfahren[1]) zu reduzieren. Aber die Reduktion dauerte sehr lange und verlief nur mit mäßiger Ausbeute. Ich reduzierte deshalb in alkoholischer Salzsäure mit Zink bei Wasserbadtemperatur. Die Ausbeute war fast quantitativ. Auch hier isolierte ich analog dem Knorrschen Verfahren zunächst die Benzylidenverbindung, indem ich das schwach saure Reaktionsgemisch in Benzaldehyd, mit Alkohol vermischt, filtrierte. Aus dem Dibromphenylbenzylidenamidopyrazolon läßt sich das salzsaure Salz der 4-Amido-

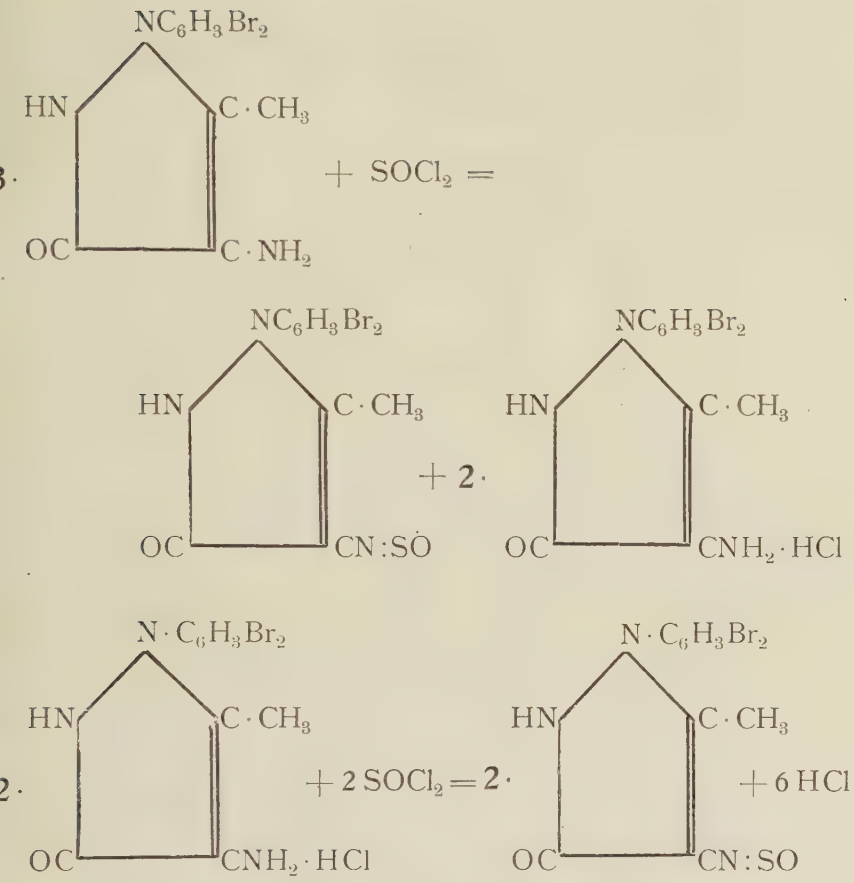
[1]) Annal. 293, 58.

verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure und Abtreiben des Benzaldehyds mit Wasserdampf darstellen. Es scheidet sich beim Erkalten in großen, schwach rotgefärbten Nadeln aus. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther erhielt ich das salzsaure Salz in kleinen, weißen Nadeln. Hieraus konnte die 4-Amidoverbindung durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Natronlauge leicht gewonnen werden. Aus Chloroform umkrystallisiert schmilzt sie bei 223°. Sie zeigt dieselbe Beständigkeit wie das ähnliche von Stiegler beschriebene 1-p-Bromphenyl-4-amido-3-pyrazolon[1]). Da das Verhalten des 4-Amidopyrazolones von theoretischem Interesse ist, stellte ich verschiedene Derivate davon dar.

Wie bei den primären Basen wirkt Thionylchlorid auf das 4-Amidopyrazolon unter Bildung eines Thionylamins und Abspaltung von Salzsäure ein. Hierbei beobachtete ich, daß aus der Benzollösung des 4-Amidopyrazolons bei der Einwirkung von Thionylchlorid sich zunächst ein Niederschlag ausschied, der nach längerem Erwärmen am Rückflußkühler wieder verschwindet. Dieses läßt sich leicht dadurch erklären, daß die bei der Kondensation sich entwickelnde Salzsäure auf zwei weitere Moleküle der Amidobase unter Bildung von salzsaurem Salz einwirkt. Durch Erwärmen mit Thionylchlorid spalten dann auch diese Salzsäure ab und gehen in die 4-Thionylamidoverbindung über. Der Prozeß verläuft also in folgender Form:

---

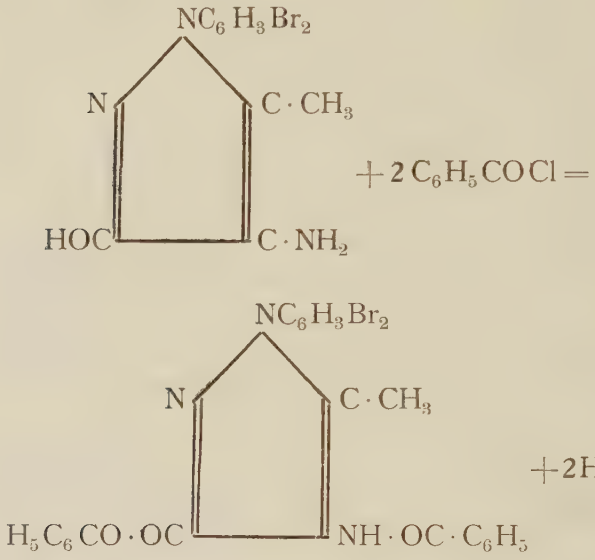
[1]) Annal. 358, 137.



Für diesen Verlauf des Prozesses spricht die Unlöslichkeit des salzsauren Salzes der 4-Amidobase in Benzol. Aus Benzol umkrystallisiert bildet das Thionylamidopyrazolon gelbe Nadeln, die bei 164° schmelzen.

In ähnlicher Weise kondensiert sich die 4-Amidoverbindung mit Benzoylchlorid. Nur reagiert hier

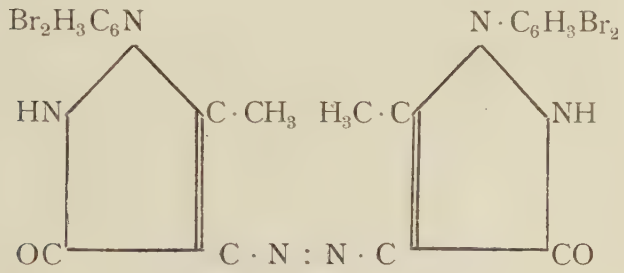
das Pyrazolon in der Enolform, so daß auch an die 3-Stellung eine Benzoylgruppe tritt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



Wie aus der Formel ersichtlich ist und die Tatsachen bestätigen, kann die Benzoylverbindung in Alkalien nicht mehr löslich sein.

Ein weiterer Beweis, daß es sich beim Dibromphenylamidopyrazolon um eine primäre Base handelt, ist, daß es sich durch Diazotieren in ein Diazoniumchlorid überführen läßt, das analog dem Diazobenzolchlorid mit dem Dibromphenylmethylpyrazolon zu einem Azofarbstoff kuppelt. Dieser Azokörper bildet, aus Alkohol krystalliert, glänzende rote Nadeln, die bei 235° schmelzen. Es handelt sich hier um einen

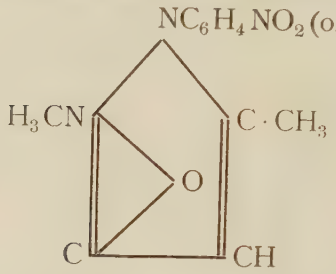
sehr hochmolekularen Körper, wie aus der Formel hervorgeht:



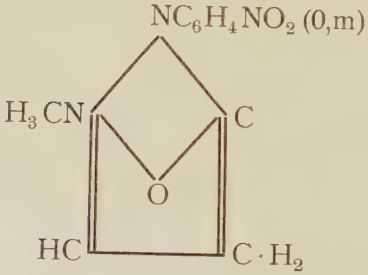
Das 1-Dibrom-3-antipyrin und das 1-o-Nitro-3-antipyrin lassen sich leicht aus ihren entsprechenden Pyrazolonen mit Dimethylsulfat darstellen. Einen Unterschied von den meisten Pyrazolonen zeigen sie insofern, daß sie sich bedeutend leichter methylieren lassen. Schon zweistündiges Erhitzen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade genügt, um eine fast quantitative Ausbeute an Antipyrin zu erhalten. Die Darstellungsweise ist so bekannt, daß es sich nicht verlohnt, hier näher darauf einzugehen. Das 1-o-Nitro-3-antipyrin und das 1-Dibrom-3-antipyrin zeichnen sich durch ihren tiefen Schmelzpunkt aus. Das Dibromantipyrin schmilzt bei 95°, das Nitroantipyrin bei 69°. Beide Antipyrine beweisen, daß die Schreibweise von Michaelis[1]) berechtigt ist. Zufällig liegen bei den 1-o-Nitro-3-antipyrin mehrere Isomere vor, so daß ein einfaches Gegenüberstellen genügt, um das klar zu machen.

[1]) Annal. 338, 271.

1-(o,m)-Nitro-3-antipyrine.



1-(o,m)-Nitro-5-antipyrine.



Vergleiche ich zunächst die Schmelzpunkte, so zeigt sich ein großer Unterschied zwischen den 3- und 5-Antipyrinen.

	1-o-Nitro	1-m-Nitro
3-Antipyrine . .	69°	181°
5-Antipyrine . .	187°	98°

Das 1-m-Nitroantipyrin wurde von Stiegler[1]), die 5-Antpyrine von Graff[2]) dargestellt. Schon bei der Darstellung unterscheiden sich diese 3- und 5-Antipyrine. Ihre entsprechenden 3-Pyrazolone ließen

[1]) Annal. 358, 154.

[2]) Graff, Inaug.-Dissert., Rostock.

sich sehr leicht mit Dimethylsulfat methylieren, während die isomeren 5-Pyrazolone nur sehr schwer mit Dimethylsulfat reagierten und sehr geringe Ausbeute gaben. Weitere charakteristische Unterschiede bieten die Derivate. Die 1-Nitro-5-antipyrine gaben leicht beständige 4-Nitrosoverbindungen[1]). Die 1-Nitro-3-antipyrine geben bestenfalls eine schwache Grünfärbung, aber keine beständige Nitrosoverbindungen. Auch die 4-Brom- und 4-Nitroderivate sind von einander unterschieden, wie folgende Tabellen zeigen:

1) 4-Bromderivate

	1-o-Nitro	1-m-Nitro
3-Antipyrine . .	Schmpkt. 135°	Schmpkt. 200°
5-Antipyrine . .	—	„ 184°

2) 4-Nitroderivate

	1-o-Nitro	1-m-Nitro
3-Antipyrine . .	Schmpkt. 210°	Schmpkt. 271°
5-Antipyrine . .	„ 244°	„ 263°

Aus dem Dibromantipyrin, das sich wie oben erwähnt, leicht in guter Ausbeute erhalten ließ, stellte ich durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid das Antipyrinchlorid dar. Dieses ließ sich wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht rein gewinnen. Es spaltet leicht Chlormethyl ab und geht in das 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol über. Ver-

[1]) Graff, Inaug.-Dissert., Rostock.

suche, dieses Chlorpyrazol aus dem Pyrazolon darzustellen, mißlangen stets. Um das Antipyrinchlorid quantitativ in Chlorpyrazol überzuführen, wurde es im Vakuum erhitzt. Das Dibromphenylchlorpyrazol krystallisiert in großen, weißen Nadeln, die bei 104—105° schmelzen.

In gleicher Weise gab auch 1-o-Nitroantipyrin ein Antipyrinchlorid, das, langsam aus Alkohol mit Äther gefällt, gelbe, durchsichtige rhombische Täfelchen bildet, die bei 144—145° schmelzen. Im Vakuum erhitzt, gab das Letztere ebenfalls Chlorpyrazol unter Abspaltung von Chlormethyl. Das Nitrophenylchlorpyrazol ließ sich auch durch Erhitzen des Pyrazolons mit Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr auf 180° erhalten. Doch betrug bei dieser Methode die Ausbeute im günstigsten Falle nur 50%, so daß die Darstellung aus dem Antipyrin vorzuziehen war. Das 1-o-Nitrophenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 95° schmelzen. Bekannt sind von ihm 3 isomere, worauf schon bei der Erwähnung der entsprechenden Pyrazolone hingewiesen wurde. Folgende Übersicht zeigt die Schmelzpunkte:

	1-o-Nitrophenyl	1-m-Nitrophenyl
5-methyl-3-chlorpyrazole	95°	135° [1]
3-methyl-5-chlorpyrazole	106° [2]	103° [2]

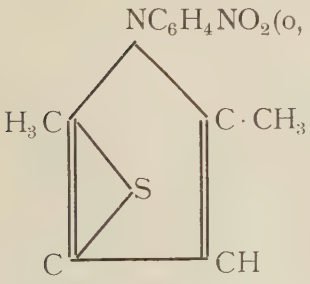
[1] Annalen 358, 151.
[2] B. 33, 2598.

Aus den oben erwähnten Antipyrinchloriden lassen sich in wässeriger Lösung mit Kaliumsulfhydrat die entsprechenden Thiopyrine herstellen. Das 1-Dibrom-3-thiopyrin ist in Wasser nur sehr schwer löslich; es schmilzt bei 161°. Das 1 o-Nitro-3-thiopyrin ist dadurch interessant, daß seine isomeren, wie bei den entsprechenden Antipyrinen, beweisen, daß es sich hier um 3- und 5-Thiopyrine handelt. Eine Tabelle der Schmelzpunkte zeigt diesen Unterschied sehr deutlich.

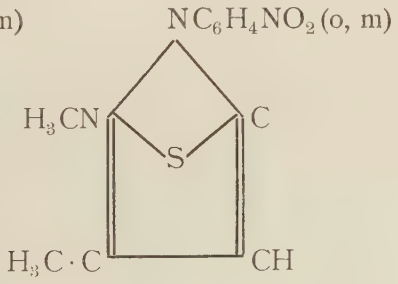
	1-o-Nitro	1-m-Nitro
3-Thiopyrine	225°	242° [1]
5-Thiopyrine	190° [2]	204° [2]

Die Formeln dieser Thiopyrine sind folgende:

3-Thiopyrine



5-Thiopyrine



[1]) Ann. 358, 158.

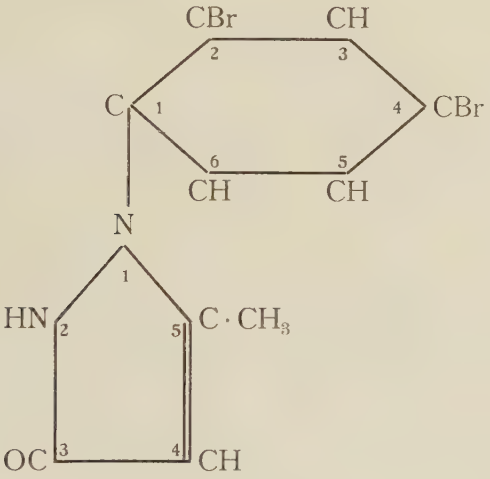
[2]) Graff, Inaug.-Diss., Rostock.

Ein Vergleich der von mir dargestellten, in der Phenylgruppe substituierten Pyrazolone und Antipyrine zeigt, daß die in der 4-Stellung mit Br oder NO_2 substituierten Pyrazolone niedriger schmelzen als die Pyrazolone, und daß die in 4-Stellung mit Br oder NO_2 substituierten Antipyrine höher schmelzen, wie die einfachen Antipyrine. Ferner zeigte sich, daß das Nitrophenylpyrazolon mit Natriumnitrit noch eine Grünfärbung gab, während beim Dibromphenylpyrazolon diese Färbung nicht mehr auftrat.

Im folgenden Teile der Arbeit wird die Darstellung und das Verhalten der einzelnen Verbindungen näher beschrieben.

Experimenteller Teil.

a) 1-(1, 2, 4)-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon.



Das zur Darstellung nötige Acetyldibromphenylhydrazin $C_6H_3Br_2—NHNHOC_2H_3$ wurde nach dem Verfahren von L. Michaelis[1]) dargestellt.

In 1 kg Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1, 19, die bis auf — 15 bis — 16° abgekühlt ist, werden langsam unter lebhaftem Umrühren 100 g Acetylphenylhydrazin eingetragen.

[1]) Berichte 26, 2192.

Wenn die Temperatur des Gemisches bis auf — 18° gesunken ist, werden 200 g Brom mit der Vorsicht hinzugefügt, daß die Temperatur nie über — 14° steigt. Nach 24 Stunden wird der entstandene Niederschlag abgenutscht. Er besteht hauptsächlich aus Acetyldibromphenylhydrazin und aus etwas salzsaurem Dibromphenylhydrazin. Um das salzsaure Dibromphenylhydrazin zu entfernen, wird der Niederschlag mit der 3fachen Menge kalten Wassers ausgelaugt. Das zurückbleibende Acetyldibromphenylhydrazin wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus dem salzsauren Dibromphenylhydrazin wird durch Neutralisation die freie Base gewonnen, die acetyliert und ebenfalls aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Im Filtrat des beim Bromieren entstandenen Niederschlages befindet sich noch Dibromdiazobenzol, das durch Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Farblosigkeit in Dibromphenylhydrazin umgewandelt wird. Durch Acetylieren des letzteren und Umkrystallisieren erhält man noch etwa 15—20 g Acetyldibromphenylhydrazin.

Um das 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon herzustellen, werden 50 g Acetyldibromphenylhydrazin mit 21 g Acetessigester vermischt und unter Kühlen mit 60 g Phosphortrichlorid versetzt. Um den Zutritt von Feuchtigkeit und überflüssiges Verdampfen von PCl_3 zu verhindern, wird das Gemisch in einem Erlenmeyerkolben mit aufsteigendem, durch eine Chlorcalciumröhre verschlossenen Kühler gebracht.

Bei + 20° beginnt langsam die Reaktion, was sich durch die entstehenden Salzsäuregase bemerkbar macht. Damit die Salzsäureentwickelung gleichmäßig ist, erwärmt man den Erlenmeyerkolben innerhalb 3 Stunden langsam bis auf 70°. Nach vollendeter Reaktion wird die dickflüssige, gelbbraun gewordene Masse in Wasser gegossen und mit Alkali neutralisiert. Das Pyrazolon scheidet sich dabei in fast weißen Flocken aus, die aus heißem Alkokol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt etwa 30—35 g.

Das1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon krystallisiert in weißen Blättchen, die bei 238—238,5° schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, heißem Alkohol, Laugen und Säuren, dagegen schwer in Äther und Petroläther; in Wasser ist es unlöslich. Im Vakuum destilliert es bei annähernd 0 mm (grünes Kathodenlicht) bei 204—205,5° aus einem Woodschen Metallbade von 240°. In der Destillationsvorlage erstarrt das Pyrazolon in derben, Würfel ähnlichen Krystallen aus, die bei 240—241° schmelzen.

Analysen.

a. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1566 g angew. Substanz gaben 0,1659 g CO_2 und 0,0379 g H_2O.

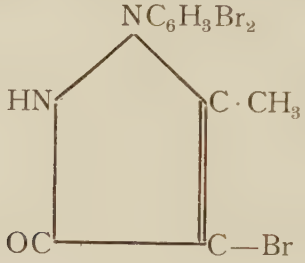
Gefunden:	Berechnet:
C = 36,37 %	C = 36,14 %
H = 2,43 %.	H = 2,71 %.

b. Brombestimmung.

0,1782 g Substanz gaben 0,2011 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 48,02 %.	Br = 48,16 %.

1-Dibromphenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon.



Auf Zusatz von der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon fällt die 4-Bromverbindung beim Verdünnen mit Wasser aus. Der weiße flockige Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

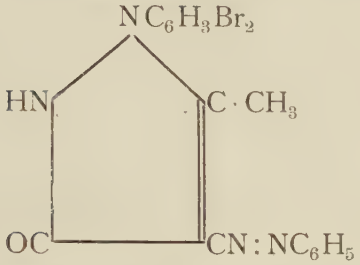
Das 1-Dibromphenyl-4-brom-5-methyl-3-pyrazolon bildet wasserklare, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 220—221° liegt. Es löst sich in heißem Alkohol, in Chloroform, Alkalien, auch in konzentrierten Säuren, aus denen es auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt wird.

Brombestimmung.

0,1659 g Substanz gaben 0,2269 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 58,20 %.	Br = 58,36 %.

1-Dibromphenyl-4-azobenzol-5-methyl-3-pyrazolon.



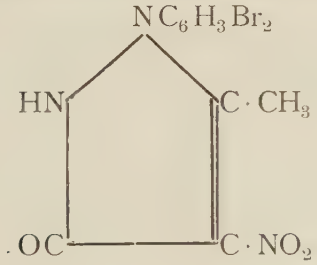
Wird zu einer alkalischen Lösung des Pyrazolons die berechnete Menge Diazobenzolchlorid gefügt, so fällt beim Ansäuren mit verdünnter Salzsäure ein rötlich brauner Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das 1-Dibromphenyl-4-azobenzol-5-methyl-3-pyrazolon in roten Nadeln erhalten, die bei 238—239° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1823 g Substanz gaben bei 21° und 756 mm 20,85 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,89 %.	N = 12,82 %.

1-Dibromphenyl-4-nitro-5-methyl-3-pyrazolon.



Die Versuche, aus dem 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon die 4-Nitrosoverbindung zu erhalten, hatten stets Mißerfolg. Als ich nach dem Verfahren von Stiegler[1]) salpetrige Säure in das in Eisessig gelöste Pyrazolon leitete, fiel nichts aus, wohl aber trat eine Gelbfärbung auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich-weißer Niederschlag. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt sich, daß der Niederschlag aus zwei Körpern besteht, dem in Alkohol leichter löslichen, fast weißen Körper mit dem Schmelzpunkt 199—200°, und einem gelben, in Alkohol schwerer löslichen Körper, der bei 229 bis 230° schmilzt. Die Analyse des letzteren ergab, daß das 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon nicht nur in der 4-Stellung durch eine Nitrogruppe substituiert war, sondern daß auch in dem Phenylreste eine Nitrogruppe eingetreten war.

0,1726 g gaben bei 22° und 764 mm 1997 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 13,11 %.	N = 13,30 %.

Die Analyse des bei 199—200° schmelzenden Körpers zeigt, daß er die 4-Nitroverbindung des Pyrazolons ist.

Versetzte ich das in verdünnter Salzsäure gelöste Pyrazolon mit der berechneten Menge

[1]) Annal. 358, 135.

Natriumnitrit, so fiel ein weißer Körper, dessen Schmelzpunkt mit dem der 4-Nitroverbindung übereinstimmte. Auch in essigsaurer Lösung konnte ich mit Natriumnitrit keine Nitrosoverbindung erhalten, da gleich die 4-Nitroverbindung gebildet wird.

Um die 4-Nitroverbindung in größerer Menge herzustellen, löste ich 30 g Pyrazolon in 200 ccm konzentrierter Salpetersäure und erwärmte langsam auf 65—70°. Die 70° warme Lösung wird in 500 ccm kaltes Wasser gegossen, wobei sich die 4-Nitroverbindung in weißen Flocken abscheidet. Der Niederschlag wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

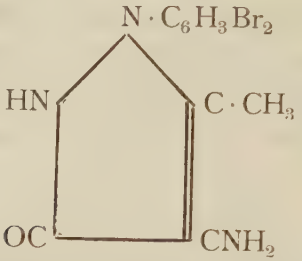
Das 1-Dibromphenyl-4-nitro-5-methyl-3-pyrazolon bildet bei langsamer Krystallisation durchsichtige, schwach gelbe Prismen, die bei 199—200° schmelzen. Fein krystallisiert ist es ein fast weißes Pulver. In heißem Alkohol, Äther und Benzol ist die 4-Nitroverbindung leicht löslich. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, dagegen ist sie in verdünnten Säuren so gut wie unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1553 g Substanz gaben bei 22° und 762 mm 15,27 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 11,12 %.	11,17 %.

1-Dibromphenyl-4-amido-5-methyl-3-pyrazolon.



Um die genannte 4-Amidoverbindung zu erhalten, wurde das 1-Dibromphenyl-4-nitro-5-methyl-3-pyrazolon mit Zink und Essigsäure, beziehungsweise Salzsäure reduziert. Zunächst versuchte ich das Verfahren von L. Knorr und F. Stolz[1]). Nach diesem Verfahren wird die Base auf dem Umweg über die Benzylidenverbindung erhalten.

Der Nitrokörper wird mit der zehnfachen Menge 30 % Essigsäure und der vierfachen Menge Alkohol übergossen. Unter Kühlen und Schütteln fügt man Zinkstaub hinzu, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist. Nach etwa zwei Stunden wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Reaktion beschleunigt. Die entstandene farblose Lösung wird in ein Gemisch 1 Teil Benzaldehyd und 2 Teilen Alkohol filtriert. Zum Ausfällen der Benzylidenverbindung versetzt man solange mit kaltem Wasser als Ausscheidung erfolgt. Durch Waschen mit kaltem 50 % Alkohol entfernt man den überschüssigen Benzaldehyd und durch Waschen mit heißem Wasser beigemengtes Zinkacetat. Die so erhaltene Benzyliden-

[1]) Annal. 293, 58.

verbindung wird durch Kochen mit Salzsäure zerlegt und der Benzaldehyd im Wasserdampfstrom abdestilliert. Das in der Salzsäure zurückgebliebene salzsaure Salz der 4-Amidoverbindung wird durch Neutralisieren mit Natronlauge zersetzt, und die in weißen Flocken ausfallende freie Base wird abgenutscht. Beim Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich die 4-Amidobase in kleinen weißen Krystallen, die bei 222—223° schmelzen.

Bedeutend schneller und mit besserer Ausbeute verläuft folgendes Reduktionsverfahren:

1 Teil der 4-Nitroverbindung wird mit 5 Teilen Wasser, 5 Teilen Alkohol und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt. Unter Schütteln fügt man Zink hinzu, bis die Färbung volkommen dunkelbraun geworden und Lösung eingetreten ist. Nach abermaligem Zusatz von Zink erwärmt man die Lösung am Rückflußkühler bis sie wasserklar wird. Nach Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser und Neutralisieren bis zur schwachsauren Reaktion wird die Lösung durch Filtrieren von dem unveränderten Zink befreit. Unter Kühlen und Umrühren gießt man sie langsam in ein Gemisch von 2 Teilen Alkohol und ein Teil Benzaldehyd. Um die Abscheidung der Benzylidenverbindung vollständig zu machen, versetzt man mit kaltem Wasser. Aus der Benzylidenverbindung stellt man nach dem bereits oben erwähnten Verfahren die 4-Amidobase dar.

Trocken läßt sich das 1-Dibromphenyl-4-amido-5-methyl-3-pyrazolon völlig unverändert aufbewahren, aber im feuchten Zustande färbt es sich an der Luft braun. Es reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, auch gibt es die von Stiegler beschriebene[1]) charakterische rotbraune Färbung.

Stickstoffbestimmung.

0,1364 g gaben bei 21° und 756 mm 14,66 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,11 %	12,14 %

Salzsaures Salz des 1-Dibromphenyl-4-amido-5-methyl-3-pyrazolons.

$C_{10}H_9Br_2N_3O \cdot HCl$.

Durch Zersetzen der Benzylidenverbindung mit Salzsäure erhielt ich nach Abtreiben des Benzaldehyds beim Erkalten das salzsaure Salz in großen, etwas rötlich gefärbten Nadeln. Zum Umkrystallisieren wurden diese Nadeln in Alkohol gelöst, und durch Einleiten von Salzsäuregasen oder durch Zusatz von viel Äther gefällt. Auf diese Weise erhielt ich das salzsaure Salz in kleinen, weißen Krystallen, die bei 275—276° schmelzen.

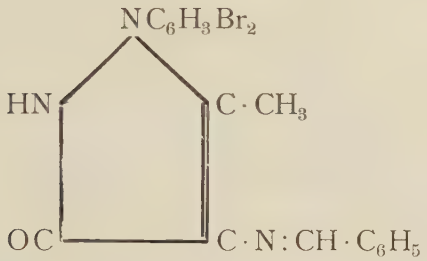
[1]) Annal. 358, 137.

Chlorbestimmung.

0,3561 g Substanz gaben 0,1341 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 9,31 %	Cl = 9,24 %

1-Dibromphenyl-4-benzylidenamido-5-methyl-3-pyrazolon.



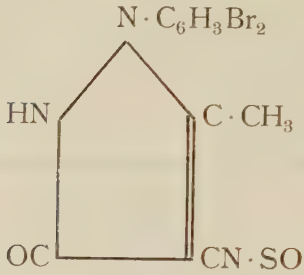
Die Darstellung dieses Körpers ist schon bei der 4-Amidobase erwähnt worden. Die so erhaltene Benzylidenverbindung wurde in Essigester gelöst und durch Verdunsten des letzteren die 4-Benzylidenamidoverbindung in kleinen weißen Krystallen abgeschieden, die bei 228—229° schmelzen und sich an feuchter Luft leicht braun färben.

Kohlenstoffbestimmung.

0,1844 g Substanz gaben 0,3179 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 47,02 %	C = 46,88 %
H = 3,23 %	H = 3,01 %

1-Dibromphenyl-4-thionylamido-5-methyl-3-pyrazolon.



Zu 6 g der in heißem Benzol gelösten 4-Amidobase fügte ich 2,5 g Thionylchlorid mit Benzol verdünnt hinzu. Es wurde das Gemisch am Rückflußkühler etwa 2 Stunden erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Der größte Teil des Benzols wird abdestilliert, der Rest in Exikator verdunstet. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

(1) $3\,C_{10}H_7Br_2N_2ONH_2 + SOCl_2 =$
$C_{10}H_7Br_2N_2O \cdot N : SO +$
$2\,C_{10}H_7Br_2N_2O \cdot NH_2 \cdot H\,Cl.$

(2) $2\,C_{10}H_7Br_2N_2O \cdot NH_2 \cdot H\,Cl + 2\,SO\,Cl_2 =$
$2\,C_{10}H_7 \cdot Br_2N_2O \cdot N : SO + 6\,H\,Cl.$

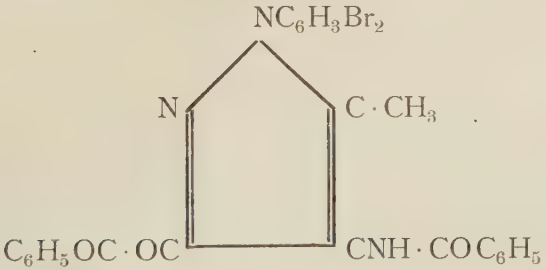
Wie aus den Gleichungen hervorgeht, bildet sich das salzsaure Salz der 4-Amidobase als Zwischenprodukt. Im Versuch schied es sich zunächst wegen seiner Unlöslichkeit in Benzol aus. Jedoch nach zweistündigem Kochen setzte es sich nach der oben erwähnten Gleichung (2) um. Das 1-Dibromphenyl-

4-thionylamido-5-methyl-3-pyrazolon ist leicht in Alkohol, Alkalien, Benzol und Äther löslich, dagegen in Wasser und verdünnten Säuren so gut wie unlöslich. Mit Alkalien erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von schwefligsauren Salzen. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 164° schmelzen. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Bräunung und riecht dann nach Schwefeldioxyd.

Schwefelbestimmung.
0,1523 g Substanz gaben 0,0885 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 7,98 %.	S = 8,16 %.

1-Dibromphenyl-5-methyl-4-benzoylamido-3-benzoylpyrazolon.



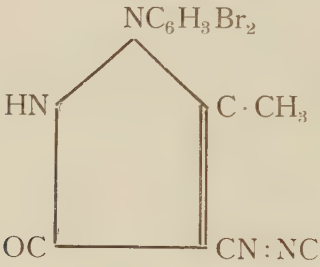
Beim Versetzen einer alkalischen Emulsion der 4-Amidobase mit der berechneten Menge Benzoylchlorid fällt nach kurzem Schütteln das 1-Dibromphenyl-5-methyl-4-benzoylamido-3-benzoylpyrazolon aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, gibt es kleine weiße Krystalle, die bei 197°—198° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1563 g Substanz gaben 10,67 ccm N bei 20° und 760 mm.

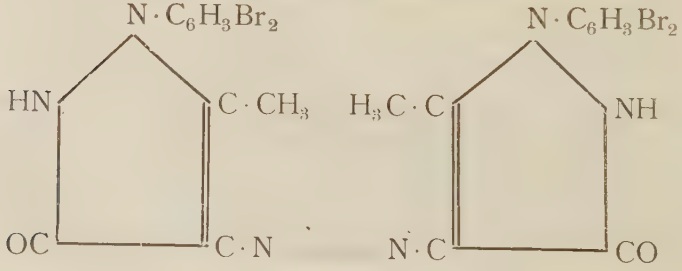
Gefunden:	Berechnet:
N = 7,77 %.	N = 7,59 %.

Diazoniumchlorid des 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolons.



Wie die primären, aromatischen Basen läßt sich auch das 4-Amidopyrazolon leicht diazotieren. Durch Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des letzteren läßt sich das Diazoniumchlorid als eine rötliche, glasartige Masse isolieren. Mit β-Naphtol kuppelt es zu einem schönen, rotgefärbten Körper. Auch kuppelt es mit einer alkalischen Lösung des 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolons zu dem

1-Dibromphenyl-4-azo-5-methyl-3-pyrazolon.



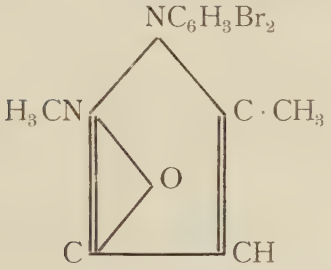
Das Azopyrazolon fällt beim Neutralisieren als feiner rötlicher Schlamm aus. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol bildet es schöne, rote Nadeln, die bei 235—236° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1954 g gaben 21,19 ccm N bei 18° und 758 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,43 %.	N = 12,19 %.

1-(1, 2, 4) Dibrom-3-antipyrin.



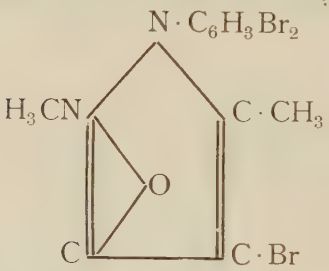
Das 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-pyrazolon wird mit der 4—5fachen Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Das überschüssige Dimethylsulfat wird durch Versetzen mit Wasser und 1-stündiges Erhitzen zersetzt. Die wässerige Lösung wird unter Kühlen neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine schwach gelblich gefärbte, harzige Masse, die durch Verreiben mit Ligroin fest wird. Aus Ligroin umkrystallisiert, gibt das Dibromantipyrin kleine weiße Krystalle, die bei

94—95° schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch, und erst durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd läßt es sich analysenrein erhalten. Es löst sich leicht in Wasser, Chloroform, Alkohol und heißem Ligroin.

Halogenbestimmung.
0,1846 g Substanz gaben 0,2002 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 46,15 %.	Br 46,22 %.

1-Dibrom-4-brom-3-antipyrin.

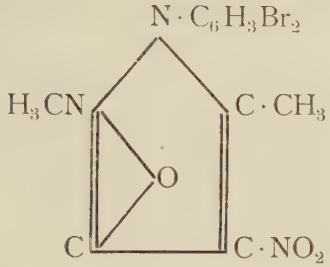


Zu dem in Eisessig gelösten 3-Antipyrin wird die berechnete Menge Brom, mit Eisessig vermischt, hinzugefügt. Beim Versetzen mit Wasser scheidet es sich ölig aus und wird nach längerem Stehen krystallinisch. Aus verdünnter Essigsäure krystallisiert das 1-Dibrom-4-brom-3-antipyrin in langen, durchsichtigen Nadeln, die bei 128—129° schmelzen.

Halogenbestimmung.
0,2570 g Substanz gaben 0,3405 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 56,38 %.	Br = 56,44 %.

1-Dibrom-4-nitro-3-antipyrin.



Das 3-Antipyrin wird in konzentrierter Salpetersäure gelöst und schwach erwärmt. Beim Versetzen mit Wasser scheidet es sich zunächst ölartig aus, wird aber nach einigem Stehen krystallinisch. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gibt es einen feinen weißen Krystallstand, der bei 190—191° schmilzt.

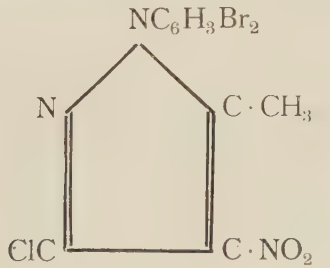
Das 1-Dibrom-4-nitro-3-antipyrin ist in Alkohol und konzentrierten Säuren leicht löslich, in Wasser ist es unlöslich.

Halogenbestimmung.

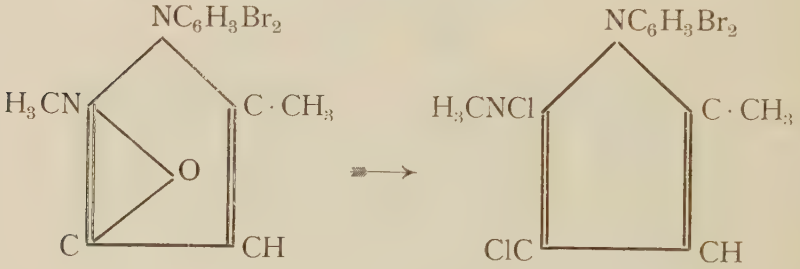
0,1835 g Substanz gaben 0,1757 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 40,75 %.	Br = 40,89 %.

1-Dibromphenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol.



Beim Erhitzen des 3-Pyrazolons mit Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr macht die Darstellung des Chlorpyrazoles große Schwierigkeiten. Ich ging deshalb vom Antipyrin aus. Beim Erhitzen des Antipyrins mit Phosphoroxychlorid wird der Sauerstoff des Antipyrins durch 2 Atome Chlor ersetzt.



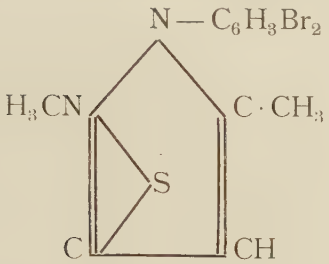
Dieses Antipyrinchlorid spaltet jedoch leicht Chlormethyl ab, und so wird stets neben dem Antipyrinchlorid eine nicht unbedeutende Menge Chlorpyrazol erhalten. Vollständig geht die Abspaltung von Chlormethyl durch Erhitzen im Vakuum vor sich. Das Chlorpyrazol läßt sich leicht von Antipyrinchlorid durch Auslaugen mit Wasser trennen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet das 1-Dibromphenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol lange, weiße, durchsichtige Nadeln, die bei 104—105° schmelzen.

Halogenbestimmung.

0,1918 g Substanz gaben 0,2829 g Halogensilber, das im Chlorstrom 0,0483 g verlor.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 45,24 %	Br = 45,62 %
Cl = 9,93 %.	Cl = 10,12 %.

1-Dibrom-3-Thiopyrin.



Wie schon oben erwähnt, wird das Antipyrinchlorid durch 3stündiges Erhitzen des Antipyrins mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlen mit Eisstückchen zersetzt und neutralisiert. Vom ausgeschiedenen Chlorpyrazol wird es durch Filtrieren befreit und eingedampft. Um das Chlormethylat des 3-Chlorpyrazolons von den anorganischen Salzen zu befreien, wird es mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Eindampfen des Alkoholes hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das mit Kaliumsulfhydrat versetzt wird. Hierbei werden die Chloratome durch Schwefel ersetzt.

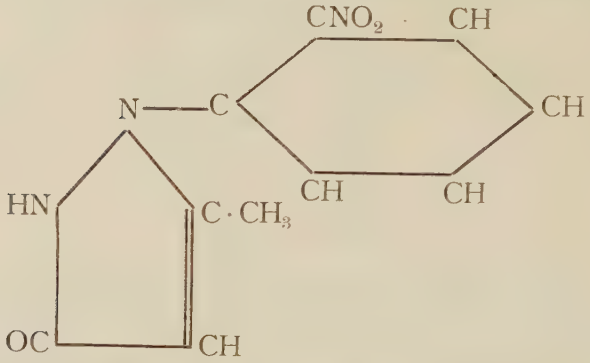
Nach einigem Stehen fällt das Thiopyrin als fast weißer Niederschlag aus. Beim Umkrystallisieren aus 50% Alkohol erhielt ich das Dibromthiopyrin in kleinen weißen Krystallen, die bei 160—161° schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,1747 g Substanz gaben 0,1137 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 8,94 %.	S = 8,85 %.

b) 1 - o - Nitrophenyl - 5 - methyl - 3 - pyrazolon.



Das nötige Acetyl-o-nitrophenylhydrazin wurde nach dem Verfahren von Bischler[1]) gewonnen.

100 g o-Nitranilin werden in 1 kg konzentrierter Salzsäure mit 50 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert. Nach Abkühlen bis auf 15° werden langsam 320 g Zinnchlorür, in 320 g konzentrierter Salzsäure gelöst, hinzugefügt. Der entstehende, gelbbraune Niederschlag wird abgenutscht und gut gewaschen. Um das Zinn aus dem Niederschlage zu entfernen, wird er mit 1 l Wasser angerührt und unter Kochen wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung wird diese auf dem Wasserbade im Vakuum eingedampft. Beim Abkühlen krystallisiert das salzsaure Salz des o-Nitrophenylhydrazins aus. Die Ausbeute beträgt so fast 90% (nach Bischler nur 75%).

Das salzsaure Salz wird mit etwas mehr als der berechneten Menge wasserfreien Natriumacetat

[1]) Berichte 22, 2801.

und der doppelten Menge Eisessig 1 Stunde erhitzt. Durch Versetzen mit viel Wasser und Neutralisieren fällt das Acetylprodukt aus, das aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Das so gewonnene Acetyl-o-nitrophenylhydrazin schmilzt bei 140—141°.

Zur Darstellung des 1-o-Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolons werden 20 g Acetyl-o-nitrophenylhydrazin mit 14 g Acetessigester und mit 25 g Phosphortrichlorid vermischt. Bei Zimmertemperatur findet keine merkbare Reaktion statt. Erst bei 63° beginnt die Reaktion unter lebhafter Salzsäureentwickelung. Nach etwa 3 Stunden wird die Temperatur langsam auf 70—73° gesteigert, um die Reaktion zu beenden. Um das Reaktionsprodukt zu zersetzen, wird langsam die 3fache Menge Wasser zugefügt und solange erwärmt, bis alles gelöst ist. Beim Erkalten krystallisiert zum größten Teile das Pyrazolon vermischt mit salzsaurem o-Nitrophenylhydrazin aus, welche beide durch Abnutschen von der stark salzsauren Mutterlauge getrennt werden. Beim Versetzen dieses Niederschlages mit wenig Wasser und Neutralisieren färbt er sich dunkelrot. Durch Waschen mit heißem Wasser wird hieraus schließlich das Pyrazolon als gelbbraune amorphe Masse erhalten. Aus der stark salzsauren Mutterlauge läßt sich nur noch wenig Pyrazolon gewinnen, da das Acetylnitrophenylhydrazin durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure teilweise verseift und auch verharzt wird. Weil nun das Harz bei der salzsauren Mutterlauge bleibt, so fällt beim

Neutralisieren nur noch eine dunkelgefärbte harzige Substanz aus. Jedoch kann auch hieraus, durch Umkrystallisieren und Kochen mit Kohle noch etwas Pyrazolon gewonnen werden. Die Ausbeute aus 20 g Acetyl-o-Nitrophenylhydrazin schwankt zwischen 5 und 7 g.

Das 1 - o - Nitrophenyl - 5 - methyl - 3 - pyrazolon krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelbweißen Körnern. Beim langsamen Auskrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildet es lange, durchsichtige, gelbe Säulen, die bei 213—214° schmelzen. Es ist mit dem von Stiegler dargestellten 1 - m - Nitrophenyl-5-methyl-3-pyrazolon isomer und zeigt fast dasselbe Verhalten. Es löst sich leicht in Säuren, Alkohol, Äther und Alkalien, in letzteren mit gelber Farbe.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1642 g Substanz gaben 0,3288 g CO_2 und 0,0649 g H_2O.

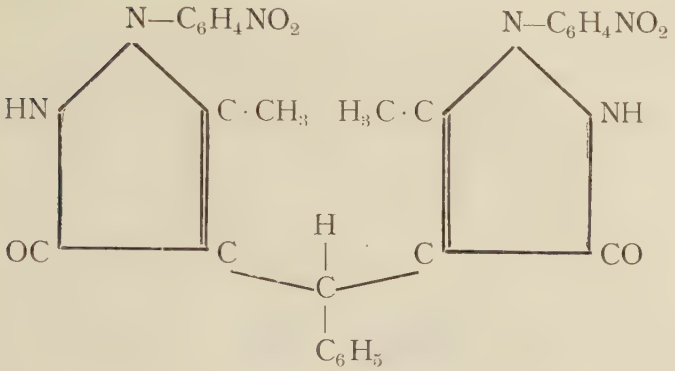
Gefunden:	Berechnet:
C = 54,61 %	C = 54,79 %
H = 4,42 %.	H = 4,11 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1924 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm 32,57 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 19,35 %.	N = 19,18 %.

1-o-Nitrophenyl-4-benzyliden-5-methyl-3-pyrazolon.



Werden 2 Moleküle des Pyrazolones mit 1 Molekül Benzaldehyd auf 205—210° im Woodschen Metallbade am Rückflußkühler erhitzt, so bildet sich die 4-Benzylidenverbindung unter Wasseraustritt. Bei 200° wurde das Gemisch flüssig und bei 205° wieder fest. Zur Beendigung der Reaktion wird die Temperatur bis auf 210° gesteigert. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit heißem Eisessig gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser fällt die 4-Benzylidenverbindung in feinen, gelben Krystallen aus. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert gibt sie sehr feinkörnige gelbe Krystalle. Aus verdünntem Essig läßt sie sich in etwas größeren, ebenfalls gelbgefärbten Krystallen erhalten. Bei 270° beginnt das Nitrophenylmethylbenzylidenpyrazolon sich braun zu färben, bei 276° schmilzt es unter Zersetzung. Es löst sich leicht in heißem Eisessig, bedeutend schwerer

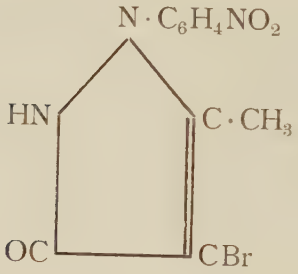
in heißem Alkohol. In Äther, Chloroform, Kohlenwasserstoffen und Wasser ist es unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1814 g Substanz gaben bei 15° und 768 mm 24,84 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
N = 16,13 %.	N = 15,96 %.

1 - o - Nitrophenyl - 4 - brom - 5 - methyl - 3 - pyrazolon.



Auf Zusatz der berechneten Menge Brom zu dem in Eisessig gelösten Pyrazolon fällt beim Verdünnen mit Wasser die 4-Bromverbindung als hellgelber Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Nitrophenylbrommethylpyrazolon in gelben, durchsichtigen Nadeln, die bei 209—210° schmelzen und bei 212° sich unter Braunfärbung und Gasentwickelung zersetzen.

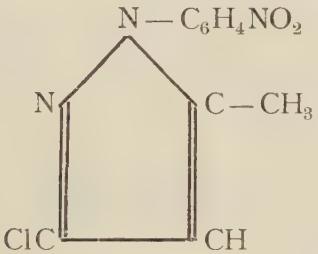
Die 4-Bromverbindung ist in konzentrierten Säuren, Alkalien, Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Halogenbestimmung.

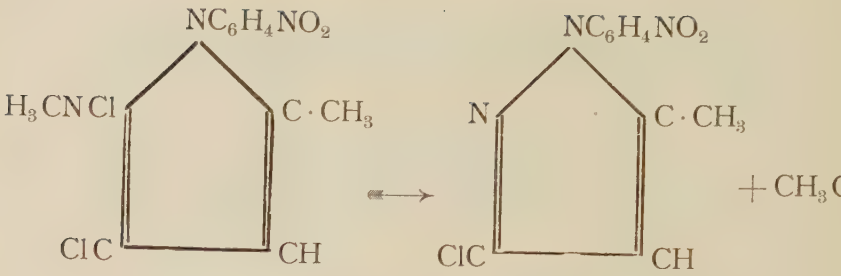
0,2314 g Substanz gaben 0,1338 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 26,68 %.	Br = 26,84 %.

1 - o - Nitrophenyl - 5 - methyl - 3 - chlorpyrazol.



Durch 17stündiges Erhitzen des Pyrazolon mit Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr auf 170—180° erhielt ich nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes das Chlorpyrazol nur in sehr unreinem Zustande. Erst nachdem der größte Teil des Harzes durch Ausziehen mit wenig Chloroform entfernt ist und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Essig ließ sich das 3 - Chlorpyrazol auf diesem Wege in reinem Zustande erhalten. Bedeutend leichter und mit besserer Ausbeute läßt es sich durch Abspalten von Chlormethyl aus dem Chlormethylat des Chlorpyrazoles unter Erhitzen im Vakuum erhalten.



Aus verdünntem Essig krystallisiert das Nitrophenylmethylchlorpyrazol in gelblich weißen Schuppen, die bei 95° schmelzen.

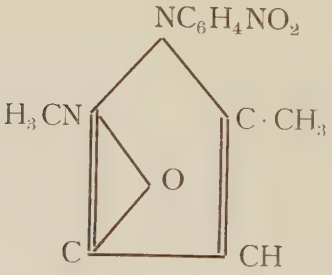
In konzentrierten Säuren, Alkohol, Äther, Chloroform ist das Chlorpyrazol leicht löslich. In Alkalien löst es sich nicht.

Halogenbestimmung.

0,1842 g Substanz gaben 0,1049 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 14,68%	Cl = 14,94%

1-o-Nitro-3-antipyrin.



Das Nitrophenylmethylpyrazolon wurde mit der 5fachen Menge Dimethylsulfat 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Dimethyl-

sulfat wird durch einstündiges Erhitzen mit Wasser und häufigem Umschütteln zersetzt. Nach dem Neutralisieren wurde das Antipyrin mit Chloroform ausgeschüttelt. Durch Abdestillieren des Chloroforms und Entfernen der letzten Spuren von Chloroform und Wasser im Vakuum erhielt ich das Nitroantipyrin in großen bernsteingelben Krystallen, die zur völligen Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert werden. Das Nitroantipyrin läßt sich auch sehr leicht aus Wasser umkrystallisieren. Jedoch hat diese Methode den Nachteil, daß das Wasser nur schwer aus dem Antipyrin zu entfernen ist. Aus Ligroin krystallisiert das 1-o-Nitro-3-antipyrin in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 68—69 ° schmelzen.

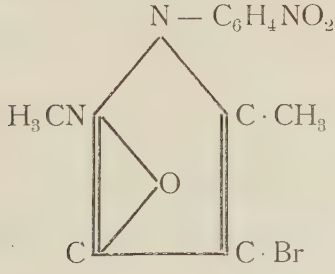
Mit Eisenchlorid gibt auch dieses Antipyrin eine tiefrote Färbung, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in gelb übergeht.

Stickstoffbestimmung.

0,1923 g Substanz gaben bei 16 ° und 762 mm 30,32 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 18,34 %.	N = 18,02 %.

1-o-Nitro-4-brom-3-antipyrin.



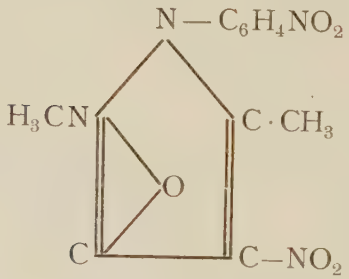
Die Einführung von Brom in die 4-Stellung geschieht in derselben Weise wie bei dem Dibromantipyrin. Zu dem in Eisessig gelösten Nitroantipyrin wird die berechnete Menge Brom mit Eisessig vermischt hinzugefügt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die 4-Bromverbindung in roten Nadeln aus. Aus verdünntem Essig krystallisiert das Nitrobromantipyrin in derben, roten Nadeln, die bei 134—135 ° schmelzen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in großen, roten Krystallaggregaten, die jedoch Mutterlauge eingeschlossen enthalten.

Halogenbestimmung.

0,1672 g Substanz gaben 0,1003 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
Br = 25,53 %	Br = 25,64 %

1-o-Nitro-4-nitro-antipyrin.



Das Nitroantipyrin wird langsam in auf —15° abgekühlte, konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Die Temperatur darf hierbei nicht über —10° steigen. Nach dem Eintragen wird das Gemisch langsam bis

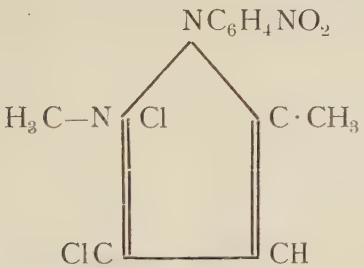
auf 20° erwärmt. Durch Versetzen mit Wasser fällt ein voluminöser gelber Niederschlag der 4-Nitroverbindung. Durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhielt ich das Dinitroantipyrin in kleinen, gelben Krystallen, die bei 210° schmelzen. Es ist in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Chloroform und Äther unlöslich.

Stickstoffbestimmung.

0,1864 g Substanz gaben bei 22° und 754 mm 33,96 ccm N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 20,37 %	N = 20,14 %

1-o-Nitro-3-antipyrinchlorid.



Dieser Körper, den man auch als Chlormethylat des 3-Chlorpyrazoles betrachten kann, wurde durch 3stündiges Erhitzen von 1 Molekül Antipyrin mit 1 1/2 Molekül Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde unter Kühlen mit Eisstückchen zersetzt. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge scheidet

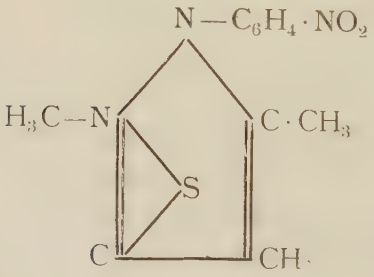
sich das durch Abspalten von Chlormethyl gebildete 3-Chlorpyrazol aus. Das in der wässerigen Lösung verbleibende Antipyrinchlorid wird durch vorsichtiges Eindampfen bis zur Trockenheit und darauffolgendes Ausziehen mit absolutem Alkohol von den anorganischen Salzen befreit. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und langsamen Ausfällen mit Äther läßt es sich in großen, gelben Rhomboedern erhalten. Das Antipyrinchlorid schmilzt bei 144° bis 145°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther ist es unlöslich. Durch Erhitzen über seinem Schmelzpunkt oder durch Erhitzen im Vakuum spaltet es Chlormethyl ab, indem es in das Nitrochlorpyrazol übergeht.

Halogenbestimmung.

0,2819 g Substanz gaben 0,1415 g AgCl in wässeriger Lösung.

Gefunden:	Berechnet:
C = 12,41 %	Cl = 12,31 %

1-o-Nitro-3-thiopyrin.



Eine konzentrierte wässerige Lösung des Antipyrinchlorids wurde mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kaliumsulfhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag, der abgenutscht und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Umsetzung, die hierbei vorgeht, besteht darin, daß aus dem Kaliumsulfhydrat das Kalium sich mit dem Chlor des Antipyrinchlorids verbindet, und für das ausgetretene Chlor Schwefel eintritt.

$$C_{11}H_{11}N_3O_2 \cdot Cl_2 + 2\ KHS = C_{11}H_{11}N_3O_2S + H_2S + 2\ KCl.$$

Das Nitrothiopyrin ist in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Säuren leicht löslich. In Äther und Ligroin ist es unlöslich. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet es gelbe Krystalle, die bei 225—226 ° schmelzen.

Schwefelbestimmung.

0,1823 g Substanz gaben 0,1677 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
S = 12,63 %.	S = 12,85 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, für seine wertvollen Ratschläge und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Walther Burghard Eckenberg, lutherisch, wurde am 20. Januar 1886 als Sohn des Kaufmannes Wilhelm Eckenberg zu Hannover geboren. Ich besuchte die Oberrealschule in Hannover, die ich Ostern 1905 mit dem Reifezeugnisse verließ. Ich studierte zunächst in Hannover, dann in Heidelberg bis Winter 1907/08 Chemie. Im Sommer 1907 bestand ich in Heidelberg das Verbandsexamen. Im Sommersemester 1908 begann ich in Rostock vorliegende Arbeit und promovierte am 29. April 1909 vor der philosophischen Fakultät. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Physik und Mineralogie.